

Requested document: [WO0026280 click here to view the pdf document](#)

No English title available.

Patent Number: ☐ [FR2785198](#)
 Publication date: 2000-05-05
 Inventor(s): TAISNE LAURENT; HECAEN JEAN PIERRE
 Applicant(s): RHONE-POULENC CHIMIE (FR)
 Requested Patent: ☐ [WO0026280](#)
 Application Number: FR19980013682 19981030
 Priority Number(s): FR19980013682 19981030
 IPC Classification: B01J2/28; B01F3/12
 EC Classification: [B01J2/30](#), [B01J2/28](#)
 Equivalents: AU6349099, AU757233, BR9914971, CA2349673, ☐ [EP1141097](#) (WO0026280), JP2002528617T, NO20012117, PL348120

Abstract

The invention concerns water re-dispersible granules obtainable by drying an emulsion comprising an active matter in the form of a hydrophobic, a non-ionic surfactant selected among polyoxyalkylene derivatives, and a water soluble or water dispersible compound selected among polymers: (i) obtained by polymerising an ethylenically unsaturated carboxylic acid, or anhydride monomer (I), and an ethylenically unsaturated carboxylic acid polyoxyalkylene ester (III), and optionally an ethylenically unsaturated linear or branched hydrocarbon monomer (II); or obtained by polymerising said monomer (I), and a vinyl type monomer (II'), comprising at least a C2-C10 linear or branched, or cyclic aliphatic radical; (ii) obtained by polymerising at least a monomer of formula (I) comprising a hydrophobic graft; (iii) polypeptides of natural or synthetic origin; (iv) highly depolymerised polysaccharides comprising at least a hydrophobic graft.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 7 :

C08J 3/21

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 00/26280

(43) Date de publication internationale:

11 mai 2000 (11.05.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02667

(22) Date de dépôt international: 2 novembre 1999 (02.11.99)

(30) Données relatives à la priorité: 98/13682 30 octobre 1998 (30.10.98) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TAISNE, Laurent [FR/FR]; 84, rue Le Pic, F-75018 Paris (FR). HECAEN, Jean-Pierre [FR/FR]; Appartement 94; 38, avenue Louis Bordes, F-93240 Stains (FR).

(74) Mandataire: WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

(54) Title: WATER RE-DISPERSIBLE GRANULES COMPRISING AN ACTIVE MATTER IN LIQUID FORM

(54) Titre: GRANULES REDISPERSABLES DANS L'EAU COMPRENANT UNE MATIÈRE ACTIVE SOUS FORME LIQUIDE

(57) Abstract

The invention concerns water re-dispersible granules obtainable by drying an emulsion comprising an active matter in the form of a hydrophobic, a non-ionic surfactant selected among polyoxyalkylene derivatives, and a water soluble or water dispersible compound selected among polymers: (i) obtained by polymerising an ethylenically unsaturated carboxylic acid, or anhydride monomer (I), and an ethylenically unsaturated carboxylic acid polyoxyalkylene ester (III), and optionally an ethylenically unsaturated linear or branched hydrocarbon monomer (II); or obtained by polymerising said monomer (I), and a vinyl type monomer (II'), comprising at least a C₂-C₁₀ linear or branched, or cyclic aliphatic radical; (ii) obtained by polymerising at least a monomer of formula (I) comprising a hydrophobic graft; (iii) polypeptides of natural or synthetic origin; (iv) highly depolymerised polysaccharides comprising at least a hydrophobic graft.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet des granulés redispersables dans l'eau susceptibles d'être obtenus par séchage d'une émulsion comprenant une matière active sous forme de liquide hydrophobe, un tensioactif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés, et un composé hydrosoluble ou hydrodispersable choisi parmi les polymères: (i) obtenus par polymérisation d'un monomère (I) acide carboxylique, ou anhydride, éthyléniquement insaturé, et d'un monomère (III) ester polyoxyalkyléné d'acide carboxylique éthyléniquement insaturé, et éventuellement d'un monomère (II) hydrocarboné, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé; ou par polymérisation d'un monomère (I) précité, et d'un monomère (II') de type vinylique, comprenant au moins un radical aliphatique linéaire ou ramifié, ou cyclique, en C₂-C₁₀; (ii) obtenus par polymérisation d'au moins un monomère de formule (I) et comportant un greffon hydrophobe; (iii) polypeptides d'origine naturelle ou synthétique, comportant au moins un greffon hydrophobe; (iv) polysaccharides fortement dépolymérisés comportant au moins un greffon hydrophobe.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Côdes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

GRANULES REDISPERSABLES DANS L'EAU COMPRENANT UNE MATIERE ACTIVE SOUS FORME LIQUIDE

5 La présente invention a pour objet des solides redispersables dans l'eau comprenant une matière active sous forme liquide, leur procédé de préparation et leur utilisation. De préférence, les solides sont des granulés, et plus particulièrement, des objets dont la taille est de quelques millimètres de côté. Cependant l'invention peut couvrir des poudres.

10 Dans ce qui va suivre, on ne fera référence qu'à des granulés sachant que l'invention n'est pas limitée à cette mise en forme.

Dans certains domaines, comme par exemple ceux de l'alimentaire, de la cosmétique, des peintures ou de l'agrochimie, on est conduit à préparer des formulations à partir de matières actives sous la forme de liquide hydrophobe. L'une des possibilités

15 de formulation est de préparer des émulsions huile dans eau de telles matières.

Cependant, on se trouve en face de problèmes liés à la stabilité au stockage de ces émulsions, tant sur le plan de la stabilité de l'émulsion elle-même (crémage, floculation, mûrissement et coalescence), mais aussi de la stabilité de la matière active (dégradation par hydrolyse par exemple).

20 Enfin, il n'est pas à négliger le fait que pour être facilement manipulables et pompables, de telles formulations présentent des teneurs relativement peu élevées en matière active et une quantité d'eau importante.

On a donc proposé de mettre en forme de telles émulsions sous la forme de solides, contenant des concentrations élevées en matière active initialement sous forme

25 de liquide hydrophobe.

Ces solides sont obtenus par séchage d'une émulsion comprenant la matière active sous forme de liquide hydrophobe, ainsi qu'un système tensioactif approprié.

Par exemple, un système tensioactif approprié est constitué par un tensioactif non ionique du type des dérivés polyoxyalkylénés, et un composé hydrosoluble choisi parmi

30 les polyélectrolytes appartenant à la famille des polyacides faibles.

La présente invention a pour objet une amélioration du procédé décrit ci-dessus, dont l'intérêt n'est toutefois pas remis en cause.

Ainsi, la présente invention a pour objet des granulés redispersables dans l'eau, susceptibles d'être obtenus en effectuant les étapes suivantes :

35 - on prépare une émulsion dans l'eau d'au moins une matière active, d'au moins un tensioactif non ionique, d'au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable,

- on sèche l'émulsion ainsi obtenue.

Les granulés sont de plus tels que :

- la matière active est sous forme de liquide hydrophobe,
 - le tensioactif non ionique es choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés,
 - le composé hydrosoluble ou hydrodispersable est :
- (i) au moins un polymère obtenu par polymérisation d'au moins un monomère (I), d'au moins un monomère (III) et éventuellement d'au moins un monomère (II) ou d'au moins un monomère (I) et d'au moins un monomère (II') ; lesdits monomères correspondants aux suivants :
- (I) : acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé,
 - (II) : monomère hydrocarboné, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé ;
 - (II') : $(R^2)(R^2) - C = CH_2$ (II') ; formule dans laquelle les radicaux R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical saturé ou éthyléniquement insaturé, aliphatique linéaire ou ramifié, ou cyclique, en $C_2 - C_{10}$; à la condition que les deux radicaux ne soient pas des atomes d'hydrogène ;
 - (III) : ester polyoxyalkyléné d'acide carboxylique éthyléniquement insaturé ;
- (ii) au moins un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé, et comprenant en outre au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en $C_4 - C_{30}$, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- (iii) les polypeptides d'origine naturelle ou synthétique, comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en $C_4 - C_{30}$, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- (iv) les polysaccharides fortement dépolymérisés comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en $C_4 - C_{30}$, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

Les granulés selon l'invention présentent une meilleure tenue au stockage. En effet, ils sont moins sensibles à l'humidité. En outre, les granulés ont une coulabilité améliorée.

Un autre avantage des granulés selon l'invention est qu'il est toujours aussi aisé, voire plus, de les remettre en dispersion. En effet, les granulés, du fait de leur composition, se redispersent spontanément dans l'eau pour donner des émulsions stables, présentant une granulométrie voisine de celle de l'émulsion initiale.

Bien évidemment, les granulés selon la présente invention sont toujours avantageux en ce sens que les concentrations en matières actives peuvent être très élevées, en comparaison avec les émulsions, ce qui a pour conséquence qu'une plus faible quantité de granulés sera suffisante.

De plus cette mise en forme permet de résoudre le problème de la dégradation de la matière active lorsque celle-ci est sensible à l'hydrolyse.

La présente invention permet aussi de disposer d'une préformulation sous forme de granulés, donc plus facilement utilisable que des émulsions, par exemple dans le cas où ladite préformulation est ajoutée à une formulation en poudre.

Enfin, la présente invention propose une solution aux problèmes de la mise en forme de produits liquides qui sont habituellement formulés par absorption sur un support. Ces formulations sont souvent peu concentrées en matière active et il peut se produire une séparation de phases entre le support et la matière active par migration de la matière active au cours du stockage.

Mais d'autres avantages et caractéristiques apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et de l'exemple qui va suivre.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, les granulés selon l'invention comprennent au moins une matière active sous la forme d'un liquide hydrophobe.

Toutes les matières actives conviennent à l'invention dans la mesure où elles se présentent à température ambiante sous forme de liquide non miscible ou très faiblement miscible dans l'eau, ou sous une forme solubilisée dans un solvant organique.

Par faiblement miscible, on entend des matières actives dont la solubilité dans l'eau ne dépasse pas 10 % en poids.

Il est à noter que la présente invention peut tout aussi bien s'appliquer à la mise en forme de matières actives dont le point de fusion est inférieur ou égal à 100°C, plus particulièrement inférieur ou égal à 80°C. En conséquence le terme liquide hydrophobe couvrira aussi, selon l'invention, de telles matières actives.

Par la suite, on entendra par matière active, soit la matière active pure, soit la matière active solubilisée dans un solvant organique, soit un solvant organique.

A titre d'exemple de matières actives dans le domaine de l'alimentaire, on peut citer les mono-, di- et triglycérides, les huiles essentielles, les arômes, les colorants.

A titre d'exemple de matières actives dans le domaine de la cosmétique on peut citer les huiles siliconées appartenant par exemple à la famille des diméthicones.

A titre d'exemple de matières actives convenables pour la réalisation de l'invention, dans le domaine des peintures, on peut citer les résines alkydes, les résines époxy, les isocyanates bloqués ou non.

Dans le domaine du papier, on peut citer à titre d'exemple les résines de collage et d'hydrofugation telles que le dimère d'alkylcétène (AKD) ou l'anhydride alcényle succinique (ASA).

Dans le domaine de l'agrochimie, les matières actives phytosanitaires peuvent être choisies parmi la famille des α -cyano-phénoxybenzyl carboxylates ou des α -cyano-halogénophénoxy-carboxylates, la famille des N-méthylcarbonates comprenant des

substituants aromatiques, les matières actives telles que Aldrin, Azinphos-methyl, Benfluralin, Bifenthrin, Chlorphoxim, Chlorpyrifos, Fluchloralin, Fluroxypyr, Dichloruos, Malathion, Molinate, Parathion, Permethrin, Profenofos, Propiconazole, Prothiofos, Pyrifenox, Butachlor, Metolachlor, Chlorimephos, Diazinon, Fluazifop-P-butyl, Heptopargil, Mecarbam, Propargite, Prosulfocarb, Bromophos-ethyl, Carbophenothion, Cyhalothrin.

Les matières actives phytosanitaires peuvent être mises en œuvre en présence d'additifs classiques, choisis par exemple parmi les adjuvants permettant d'augmenter l'efficacité de la matière active, les agents anti-mousses, les agents anti-mottants, des charges, hydrosolubles ou non.

Dans le domaine de la détergence, on peut mentionner en tant que matière active possible les antimousses silicones.

Il est de même possible d'utiliser des matières actives telles que celles entrant dans la composition de lubrifiants pour le travail ou la déformation des matériaux, comme les fluides de coupe, de laminage, de tréfilage, de déformation, de protection. Dans le cas de ces lubrifiants, la matière active peut comprendre des additifs classiques dans le domaine.

La matière active peu ou non miscible dans l'eau est en général une huile, un dérivé d'une huile ou encore un ester d'acide gras.

Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles organiques, d'origine animale, ou végétale (colza, tournesol, soja, lin, chanvre, ricin, etc.), ou bien encore des huiles minérales (coupes pétrolières, les huiles naphéniques, paraffiniques, etc.).

Les dérivés d'huiles convenables sont plus particulièrement les produits d'alcoolyse, plus précisément de méthanolyse, de ces huiles.

Parmi les esters d'acide gras, conviennent les esters dont la partie acide dérive d'acides gras comprenant un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou non, en C₇-C₂₂, de préférence en C₁₀-C₂₂, éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxylé, et dont la partie alcool dérive d'alcool comprenant un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou non, en C₁-C₁₀. Les esters méthyliques, éthyliques, propyliques, butyliques peuvent notamment être mis en œuvre.

De préférence, on met en œuvre des huiles.

Les matières actives peuvent de plus comprendre des additifs comme des additifs de lubrification, des additifs extrême-pression, des agents anti-corrosion, des biocides, des bactéricides, des agents anti-mousse, des agents de couplage.

Notons que la matière active peut aussi être choisie parmi les solvants organiques ou les mélanges de tels solvants. Dans un tel cas, on met en œuvre des solvants pas ou peu miscibles dans l'eau au sens indiqué précédemment. Parmi les solvants susceptibles d'être utilisés, on peut citer les solvants comme notamment ceux mis en œuvre pour le

nettoyage ou le décapage, tels que les coupes pétrolières aromatiques, les composés terpéniques comme le D-limonène, ou encore le L-limonène, ainsi que les solvants comme le Solvesso®. Conviennent aussi comme solvants, les esters aliphatiques, comme les esters méthyliques d'un mélange d'acides acétique, succinique et glutarique (mélange d'acides sous-produit de la synthèse du Nylon), les huiles comme l'huile de vaseline, et les solvants chlorés.

5 Enfin, ainsi que cela a été mentionné auparavant, les matières actives peuvent être mises en oeuvre en présence d'un solvant organique. Plus particulièrement, ce solvant est choisi parmi les produits non solubles ou peu miscibles dans l'eau au sens indiqué

10 auparavant.
Par exemple, on peut mentionner les huiles minérales, les mono-di- et triglycérides d'acides gras saturés ou insaturés ; il peut s'agir aussi de triglycérides de synthèse ou naturels, ainsi que les solvants cités précédemment.

On peut de même employer comme solvant des huiles végétales, comme les

15 huiles de colza, tournesol, arachide, olive, noix, maïs, soja, lin, chanvre, pépins de raisin, coprah, palme, graines de coton, babassu, jojoba, sésame, ricin. Peuvent aussi convenir les esters courts (en C₁-C₄) d'acides gras comprenant 7 à 18 atomes de carbone, les esters d'huiles végétales de pentaérythritol.

— Bien évidemment, toutes ces listes ne sont données qu'à titre indicatif et ne

20 sauraient être considérées comme exhaustives.

— Les granulés selon l'invention comprennent en outre au moins un tensioactif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés.

Plus particulièrement, on peut citer :

- 25 - les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
30 - les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les alkylphénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés.

Le nombre de motifs oxyéthylène (OE) et/ou oxypropylène (OP) de ces tensio-actifs non ioniques varie habituellement de 2 à 100 selon la HLB (balance hydrophilie/lipophilie) souhaitée. Plus particulièrement, le nombre de motifs OE et/ou OP

35 se situe entre 2 et 50. De préférence, le nombre de motifs OE et/ou OP est compris entre 10 et 50.

Les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés comprennent généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres. De préférence, ces motifs sont des motifs éthoxylés.

5 Les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés peuvent être des triglycérides d'origine végétale ou animale (tels que le saindoux, le suif, les huiles d'arachide, de beurre, de graine de coton, de lin, d'olive, de poisson, de palme, de pépin de raisin, de soja, de ricin, de colza, de coprah, de noix de coco) et sont de préférence éthoxylés.

Les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters d'acide gras (tels que par exemple l'acide oléique, l'acide stéarique), et sont de préférence éthoxylés.

10 Les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters du sorbitol cyclisés d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique, et sont de préférence éthoxylés.

Le terme triglycéride éthoxylé vise dans la présente invention, aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol.

15 De même, le terme acide gras éthoxylé inclut aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol.

20 Les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées ont généralement de 10 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylées.

Les alkylphénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés ont généralement un ou deux groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer notamment les groupes octyle, nonyle ou dodécyle.

25 A titre d'exemples de tensioactifs non ioniques du groupe des alkylphénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, des di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés et des tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, on peut citer notamment le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 5 motifs OE, le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 10 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 16 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 20 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 25 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 40 motifs OE, les tri(phényl-1 éthyl)phénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, le nonylphénol éthoxylé avec 6 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 4 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 2 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 9 motifs OE, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 30 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 40 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 55 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 80 motifs OE + OP.

30

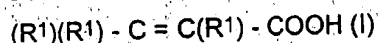
35

Les granulés redispersables selon l'invention comprennent en outre au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable choisi parmi une liste de quatre types de composés.

5 Ainsi que cela a été indiqué auparavant, une première variante de l'invention consiste à mettre en oeuvre en tant que composé hydrosoluble ou hydrodispersable, au moins un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère (I), d'au moins un monomère (III) et éventuellement d'au moins un monomère (II) ; lesdits monomères correspondants aux suivants :

- 10 • (I) : acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé,
- (II) : monomère hydrocarboné, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé ;
- (III) : ester polyoxyalkylé d'acide carboxylique éthyléniquement insaturé.

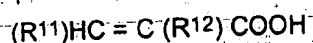
Le monomère (I) correspond plus particulièrement à la formule suivante :



15 formule dans laquelle les radicaux R^1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en $C_1 - C_{10}$ comprenant éventuellement un groupement $-COOH$, un groupement $-COOH$.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le monomère de formule (I) est un acide monocarboxylique ou polycarboxylique, un anhydride carboxylique

20 correspondant à la formule suivante :



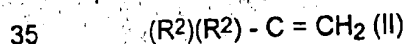
formule dans laquelle :

- 25 R^{11} , représente un atome d'hydrogène, un groupement $-COOH$ ou un groupement $-(CH_2)_n - COOH$ dans lequel n est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en $C_1 - C_4$;
- R^{12} représente un atome d'hydrogène, un groupement $-(CH_2)_m - COOH$ dans lequel m est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en $C_1 - C_4$.

De préférence, R^{11} représente un atome d'hydrogène, un groupement $-COOH$ ou $(CH_2) - COOH$, un radical méthyle, et R^{12} , il représente un atome d'hydrogène, un groupement $-CH_2 COOH$ ou un radical méthyle.

30 Selon un mode de réalisation plus particulier, le monomère de formule (I) est choisi parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

En ce qui concerne le monomère de formule (II), ce dernier correspond plus spécialement à la formule suivante :

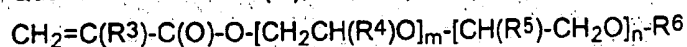


formule dans laquelle les radicaux R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical saturé ou éthyléniquement insaturé, aliphatique linéaire ou ramifié, ou cyclique, en $C_1 - C_{10}$.

Plus particulièrement, lesdits radicaux R², identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical saturé, aliphatique linéaire ou ramifié, ou cyclique, en C₁ - C₁₀.

De préférence, ledit monomère de formule (II) est choisi parmi l'éthylène, le propylène, le 1-butène, l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène (ou 2,4,4-triméthyl 1-pentène), le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène.

Quant au monomère (III), il correspond plus particulièrement à la formule suivante :



formule dans laquelle :

R³ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

R⁴ et R⁵ identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

R⁶ est un radical alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle contenant de 1 à 30, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone,

n est compris entre 2 et 100, de préférence entre 6 et 100

m est compris entre 0 et 50,

sous réserve que n soit supérieur ou égal à m et leur somme comprise entre 2 et 100, de préférence entre 6 et 100.

De préférence, on utilise des monomères de formule (III) pour lesquels R⁶ est un radical alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone, ou un radical phényle substitué par un à trois groupements 1-phényléthyle, ou un radical alkylphényle dont le radical alkyle contient de 8 à 16 atomes de carbone.

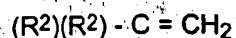
Parmi les monomères de ce type, susceptibles d'être mis en oeuvre, on peut citer ceux décrits dans les brevets EP 705 854, US 4 138 381 ou encore US 4 384 096.

Le polymère obtenu par réaction des monomères (I) et (III), et éventuellement (II) est de préférence obtenu par polymérisation radicalaire.

Selon un second mode de réalisation, le polymère (i) est obtenu par polymérisation d'au moins un monomère (I) et d'au moins un monomère (II').

Ce qui a été indiqué auparavant au sujet du monomère (I) reste valable et ne sera donc pas repris dans cette partie de la description.

Pour ce qui a plus spécialement trait au monomère de formule (II'), la formule est la suivante :



- 5 formule dans laquelle les radicaux R^2 , identiques ou différents, représentent un hydrogène, un radical saturé ou éthyléniquement insaturé, aliphatique linéaire ou ramifié, ou cyclique, en $C_2 - C_{10}$; à la condition que les deux radicaux ne soient pas des atomes d'hydrogène.

- 10 Plus particulièrement, lesdits radicaux R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical saturé, aliphatique linéaire ou ramifié, ou cyclique, en $C_2 - C_{10}$; à la condition que les deux radicaux ne soient pas des atomes d'hydrogène.

~~De préférence, ledit monomère de formule (II) est choisi parmi le 1-butène, l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène (ou 2,4,4-triméthyl 1-pentène), le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène.~~

- 15 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, le copolymère de formule (i) est issu de la polymérisation de l'anhydride maléique et du diisobutylène.

Il est précisé que le polymère (i) est obtenu plus particulièrement en effectuant une polymérisation radicalaire des monomères (I) et (II').

- 20 Notons que ces composés sont bien connus de l'homme de l'art. A titre de copolymères de ce type, on peut citer celui commercialisé sous la dénomination Gerocon® T36 (anhydride maléique/diisobutylène) commercialisé par Rhodia Chimie, ainsi que le Sokalan® CP9 (anhydride maléique/oléfine) commercialisé par BASF.

- 25 A titre d'indication, et quel que soit le mode de réalisation mis en œuvre pour le polymère (i), la masse moléculaire en poids de ces polymères est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole.

- 30 Il est précisé que la masse moléculaire du polymère ainsi que les proportions respectives des monomères (I), (II), (II') et (III), selon leur présence, sont telles que le polymère résultant ne précipite pas lorsqu'il est en solution aqueuse avec le tensioactif non ionique ; la concentration en polymère étant comprise entre 0 exclu et 90 % en poids, de préférence entre 30 et 80 % en poids.

Enfin, il est fait remarquer que le polymère (i) peut se trouver sous une forme partiellement ou totalement neutralisée. Cette opération a lieu de préférence après la polymérisation.

- 35 Une deuxième variante de la présente invention est constituée par l'utilisation, en tant que composé hydrosoluble ou hydrodispersable, d'au moins un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère de formule (I) telle que définie précédemment et comportant, en outre, au moins un greffon hydrophobe hydrocarboné en $C_4 - C_{30}$.

saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

Tout ce qui a été indiqué auparavant à propos du monomère de formule (I) reste applicable dans le cas du polymère (ii) et ne sera donc pas repris ici.

5 Plus particulièrement, le monomère (I) est choisi parmi les acides ou les anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

Par ailleurs, le greffon hydrophobe est choisi parmi les radicaux aliphatiques, cycliques, aromatiques, alkylaromatiques, arylaliphatiques comprenant 4 à 30 atomes de carbone, et pouvant être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence
10 l'oxygène.

~~Plus particulièrement, les greffons sont reliés au squelette du polymère par l'intermédiaire de groupements ester et/ou amide.~~

De tels polymères greffés sont obtenus en mettant en oeuvre des méthodes connues de l'homme de l'art consistant dans un premier temps à faire polymériser, de
15 préférence par voie radicalaire le ou les monomères (I), puis à faire réagir une partie des fonctions carboxyliques libres, avec des réactifs choisis notamment parmi les alcools ou les amines hexylique, heptylique, laurylique, béhénique, éventuellement éthoxylés et/ou propoxylés, les mono-, di- ou tristyrylphénols éventuellement éthoxylés et/ou propoxylés.

A titre indicatif, la masse moléculaire en poids des polymères (ii) est plus
20 particulièrement inférieure à 20000 g/mole.

~~Cependant, la masse moléculaire ainsi que les proportions respectives de monomère(s) (I) et de greffons hydrophobes est telle que le polymère résultant ne précipite pas lorsqu'il est en solution aqueuse avec le tensioactif non ionique ; la concentration en polymère étant comprise entre 0 exclu et 90 % en poids, de préférence
25 entre 30 et 80 % en poids.~~

Les polymères (ii) peuvent aussi se trouver sous une forme partiellement ou totalement neutralisée. Cette opération a lieu de préférence après la polymérisation.

Les polymères (i) et (ii) peuvent en outre comprendre des motifs correspondant à des monomères non-ioniques monoéthyléniquement insaturés (IV) autres que les
30 monomères (II) et (II').

Parmi les monomères non-ioniques monoéthyléniquement insaturés (IV), on peut citer :

- les monomères vinylaromatiques comme le styrène, le vinyltoluène,
- les C₁-C₂₀ alkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle,
35
- les esters de vinyle ou d'allyle d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acétates ou propionates de vinyle ou d'allyle,

- les halogénures de vinyle ou de vinylidène comme le chlorure de vinyle ou de vinylidène ,
- les nitriles α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylonitrile,
- les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates ou méthacrylates d'hydroxyéthyle ou d'hydroxypropyle,
- les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide.

Si de tels monomères sont présents, la polymérisation a lieu en leur présence.

Une troisième variante de la présente invention, consiste à employer en tant que composé hydrosoluble ou hydrodispersable, au moins un polypeptide d'origine naturelle ou synthétique, comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀ saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

Les polymères peptidiques d'origine naturelle ou synthétique sont des homopolymères ou copolymères dérivés de la polycondensation d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique et glutamique ou des précurseurs des diaminodiacides, et hydrolyse. Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique, que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et/ou glutamique et d'acides aminés d'autres. Parmi les acides aminés copolymérisables, on peut entre autres, citer la glycine, l'alanine, la leucine, l'isoleucine, la phényl-alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine...

Parmi les polypeptides d'origine naturelle, on peut mentionner les protéines d'origine végétale ou animale, hydrosolubles ou hydrodispersables. Les protéines d'origine végétales sont de préférence des hydrolysats de protéines. Leur degré d'hydrolyse est plus particulièrement inférieur à 40 %.

Parmi les protéines d'origine végétale, on peut citer à titre indicatif, les protéines provenant des graines protéagineuses, notamment celles de pois, féverole, lupin, haricot et lentille ; les protéines provenant de grains de céréales notamment celles de blé, orge, seigle, maïs, riz, avoine, millet ; les protéines provenant de graines oléagineuses notamment celles du soja, arachide, tournesol, colza et noix de coco ; les protéines provenant de feuilles notamment luzerne et ortie ; les protéines provenant d'organes végétaux et réserves enterrées notamment celles de pomme de terre, betterave.

Parmi les protéines d'origine animale, on peut citer par exemple, les protéines musculaires, notamment les protéines du stroma, la gélatine ; les protéines provenant du lait, notamment caséine, lactoglobuline ; et les protéines de poissons.

Les protéines d'origine végétale et plus particulièrement les protéines provenant du soja et du blé sont préférées.

Ce qui a été indiqué auparavant à propos de la nature du greffon hydrophobe reste valable et en sera pas repris ici.

Il est à noter que les greffons hydrophobes peuvent être liés au polypeptide par l'intermédiaire de liaisons amide, ester, urée, uréthane, isocyanate, amino.

5 Les polymères greffés sont obtenus par réaction d'une partie des fonctions amines ou acides libres, avec des composés permettant de créer les liaisons précitées.

Les composés préférés présentent un degré de polymérisation faible. Plus particulièrement, à titre d'illustration, la masse moléculaire en poids est inférieure à 20000 g/mole.

10 Il est précisé que la masse moléculaire du polymère, ainsi que la proportion de greffon par rapport au polypeptide, sont telles que le polymère résultant ne précipite pas lorsqu'il est en solution aqueuse avec le tensioactif non ionique ; la concentration en polymère étant comprise entre 0 exclu et 90 % en poids, de préférence entre 30 et 80 % en poids.

15 Selon une dernière variante de la présente invention, le composé hydrosoluble ou hydrodispersable est choisi parmi les polysaccharides fortement dépolymérisés comportant un greffon hydrophobe hydrocarboné, en C₄ - C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

De tels composés sont notamment décrits dans l'ouvrage de P. ARNAUD intitulé
20 "cours de chimie organique", GAUTHIER-VILLARS éditeurs, 1987.

A titre d'exemple non limitatif de polysaccharides fortement dépolymérisés, on peut citer ceux obtenus à partir du dextran, d'amidon, de maltodextrine, de gomme xanthane et de galactomannanes tels que le guar ou la caroube.

Ces polysaccharides présentent de préférence un point de fusion supérieur à
25 100°C et une solubilité dans l'eau comprise entre 50 et 500 g/l.

Au sujet des greffons hydrophobes, on pourra se référer à ce qui a été indiqué auparavant.

Il est à noter que les greffons hydrophobes peuvent être liés au polysaccharide par l'intermédiaire de liaisons ester, amide, urée, uréthane, isocyanate, amino.

30 Les polymères greffés sont obtenus par réaction d'une partie des fonctions alcools ou acides libres, avec des composés permettant de créer les liaisons précitées.

Plus particulièrement, à titre d'illustration, la masse moléculaire en poids de ces polymères est inférieure à 20000 g/mole.

Cependant, il est précisé que la masse moléculaire du polymère dépolymérisé,
35 ainsi que la proportion de greffon par rapport au polysaccharide sont telles que le polymère résultant ne précipite pas lorsqu'il est en solution aqueuse avec le tensioactif non ionique ; la concentration en polymère étant comprise entre 0 exclu et 90 % en poids de préférence entre 30 et 80 % en poids.

Bien entendu, il est tout à fait envisageable d'utiliser ces différents types de composés hydrosolubles ou hydrodispersables en combinaison.

Les granulés redispersables de la présente invention peuvent contenir en outre un tensioactif supplémentaire ionique.

- 5 Les tensioactifs supplémentaires ioniques peuvent plus particulièrement être des agents tensioactifs amphotères, les alkyl-bétaïnes, les alkyldiméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamido-propyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkyl-amphodipropionates, les
- 10 alkylsultaines ou les alkylamidopropyl-hydroxysultaines, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphionic XL[®] commercialisé par Rhodia, Ampholac 7T/X[®] et Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel.

- 15 Les granulés selon l'invention peuvent en outre comprendre au moins un tensioactif supplémentaire anionique.

- On peut utiliser à ce titre des sels hydrosolubles d'alkylsulfates, d'alkyléthersulfates, les alkyliséthionates et les alkyltaurates ou leurs sels, les alkylcarboxylates, les alkylsulfosuccinates ou les alkylsuccinamates, les alkylsarcosinates, les dérivés alkylés d'hydrolysats de protéines, les acylaspartates, les
- 20 phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther.

Le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, ou un groupement ammonium NR_4^+ avec R, identiques ou différents, représentant un radical alkyle substitué ou non par un atome d'oxygène ou d'azote.

- 25 Il est possible d'ajouter aux granulés redispersables selon l'invention, tout additif classique selon le domaine d'application de ces derniers.

Comme cela a été indiqué auparavant, les granulés redispersables selon l'invention, présentent des teneurs élevées en matière active.

- Ainsi, la teneur en matière active est comprise, de manière avantageuse, entre 40
- 30 et 90 parties en poids dans le granulé. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la teneur en matière active est supérieure à 50 parties en poids.

La quantité de tensioactif non ionique et de composé hydrosoluble ou hydrodispersable varie plus particulièrement entre 10 et 60 parties en poids dans le granulé.

- 35 Le rapport pondéral des concentrations entre le tensioactif non ionique et le composé hydrosoluble ou hydrodispersable, peut varier dans un large domaine. Cependant selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le rapport pondéral des concentrations est compris entre 50 / 50 et 90 / 10.

Dans le cas où les granulés redispersables de l'invention comprennent au moins un tensioactif supplémentaire, le rapport pondéral des concentrations entre le tensioactif non ionique et le tensioactif supplémentaire, est compris entre 5 et 10.

Le procédé de préparation des granulés redispersables va maintenant être décrit.

5 Comme indiqué précédemment, le procédé consiste dans une première étape à préparer une émulsion dans l'eau, d'au moins une matière active, d'au moins un tensioactif non ionique, d'au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable.

L'émulsion peut aussi comprendre au moins un tensioactif supplémentaire, si un tel composé est employé.

10 Bien évidemment, dans le cas où des additifs classiques sont utilisés, on peut les ajouter lors de la formation de l'émulsion.

Toutes les méthodes de préparation d'émulsions connues de l'homme du métier et décrites, par exemple, dans "ENCYCLOPEDIA of EMULSIONS TECHNOLOGY", volumes 1 à 3 de Paul BECHER édités par MARCEL DEKKER INC., 1983, peuvent être
15 mises en œuvre dans le cadre de la présente invention.

Ainsi, la méthode dite d'émulsification en phase directe convient à la préparation des granulés selon l'invention. Il est rappelé brièvement que cette méthode consiste à préparer un mélange contenant l'eau et le ou les tensioactifs, y compris le composé hydrosoluble ou hydrodispersable, puis à introduire la matière active sous forme liquide,
20 sous agitation.

Une autre méthode convenable est l'émulsification par inversion de phases. Selon cette voie, on mélange la matière active avec un tensioactif non ionique et on introduit goutte à goutte et sous agitation, l'eau pouvant contenir les autres constituants tels que le composé hydrosoluble ou hydrodispersable par exemple. A partir d'une certaine
25 quantité d'eau introduite, il se produit une inversion de l'émulsion. On obtient alors une émulsion directe huile dans eau. On dilue ensuite l'émulsion obtenue dans l'eau de manière à obtenir une fraction volumique en phase dispersée appropriée.

On peut enfin préparer l'émulsion en mettant en œuvre des broyeurs colloïdaux tels que MENTON GAULIN et MICROFLUIDIZER (MICROFLUIDICS).

30 La granulométrie moyenne de l'émulsion est en général comprise entre 0,1 et 10 micromètres et préférentiellement entre 0,2 et 5 micromètres.

L'émulsification peut être réalisée à une température voisine de la température ambiante, bien que des températures plus faibles ou plus élevées soient envisageables.

La quantité de matière sèche de l'émulsion est généralement comprise entre 10 et
35 99 % en poids et préférentiellement entre 30 et 80% en poids.

Les teneurs respectives de divers constituants sont choisies de telle sorte que les granulés séchés présentent la composition définie auparavant.

La seconde étape du procédé de préparation selon l'invention consiste à sécher l'émulsion ainsi formulée pour obtenir des granulés.

La méthode mise en oeuvre pour éliminer l'eau de l'émulsion et obtenir des granulés, peut être effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier.

5 Ainsi, selon un premier mode de réalisation de l'invention, on peut envisager un séchage en étuve. De préférence, ce séchage a lieu en couche mince.

Habituellement, la température de séchage est inférieure ou égale à 100°C. Plus particulièrement, des températures comprises entre 50 et 90°C conviennent à la mise en oeuvre de cette méthode.

10 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, on met en oeuvre une méthode de séchage dite rapide, de l'émulsion.

Conviennent à ce titre le séchage par atomisation, ou mettant en oeuvre des tambours Duprat®, la lyophilisation (congélation-sublimation).

15 Ces modes de séchage, comme notamment le séchage par atomisation, sont particulièrement indiqués car ils permettent de conserver l'émulsion en l'état et d'obtenir directement des granulés.

Le séchage par atomisation peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud.

20 La température d'entrée du gaz chaud (en général de l'air), en tête de colonne, est de préférence comprise entre 100 et 115°C et la température de sortie est de préférence comprise entre 55 et 65°C. Ces températures sont données à titre indicatif, et dépendent de la stabilité thermique des divers éléments.

25 Dans le cas d'opérations de séchage de l'émulsion réalisées au moyen de tambour Duprat®, ou de tout moyen permettant d'obtenir rapidement un film sec qui est séparé du support séchant par une opération de raclage par exemple, on obtient des particules que l'on peut éventuellement broyer. Si nécessaire, ces particules peuvent faire l'objet d'une mise en oeuvre ultérieure, comme une étape d'agglomération, de manière à obtenir des granulés.

30 Il est à noter que des additifs, tels que les agents antimottants peuvent être incorporés aux granulés au moment de cette seconde étape de séchage.

On recommande, à titre d'exemple, d'utiliser une charge choisie notamment parmi le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le kaolin, la silice, la bentonite, l'oxyde de titane, le talc, l'alumine hydratée et le sulfoaluminate de calcium.

Un exemple concret mais non limitatif va maintenant être présenté.

EXEMPLE

5

Dans 56 g d'une solution aqueuse de Géropon® T 36 (à 26,3 %), on ajoute, sous agitation au moyen d'une pale cadre (250 tours/minute), 3,2 g de Soprophor® CY8 (tristyrylphénol éthoxylé 25 OE), 0,5 g de Na_2CO_3 .

Une fois un mélange homogène obtenu, on ajoute 18,5 g de Métolachlor.

10

On agite, ensuite le mélange pendant 2 minutes, au moyen de la pale cadre (1000 tours/minute).

A l'issue de cette opération, on obtient une émulsion qui est séchée à 70°C en couche mince pendant une durée suffisante pour obtenir un film sec.

15

Le film est alors broyé pour donner des particules qui sont ensuite tamisées de manière à obtenir la granulométrie désirée.

Les particules contiennent 50,1 % de métolachlor.

Les particules se redispersent spontanément et se transforment en émulsion, lorsqu'elles sont mises en contact avec l'eau.

20

EXEMPLE COMPARATIF

25 Dans 56 g d'une solution aqueuse de Géropon® HB (polyacrylate de sodium à 26,3 %), on ajoute, sous agitation au moyen d'une pale cadre (250 tours/minute), 3,2 g de Soprophor® CY8 (tristyrylphénol éthoxylé 25 OE), 0,5 g de Na_2CO_3 .

Une fois un mélange homogène obtenu, on ajoute 18,5 g de Métolachlor.

On agite, ensuite le mélange pendant 2 minutes, au moyen de la pale cadre (1000 tours/minute).

30

A l'issue de cette opération, on obtient une émulsion très instable qui coalesce rapidement et se sépare en deux phases.

Cette émulsion est impossible à sécher en couche mince d'une façon homogène.

35

REVENDEICATIONS

1. Granulés redispersables dans l'eau caractérisés en ce qu'ils sont susceptibles d'être obtenus en effectuant les étapes suivantes :

5 - on prépare une émulsion dans l'eau d'au moins une matière active, d'au moins un tensioactif non ionique, d'au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable,

 - on sèche l'émulsion ainsi obtenue ;

et caractérisés en ce que :

 - la matière active est sous forme de liquide hydrophobe,

10 - le tensioactif non ionique est choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés,

 - le composé hydrosoluble ou hydrodispersable est :

(i) au moins un polymère obtenu par polymérisation d'au moins un monomère (I), d'au moins un monomère (III) et éventuellement d'au moins un monomère (II) ou d'au moins un monomère (I) et d'au moins un monomère (II') ; lesdits monomères

15 correspondants aux suivants :

 • (I) : acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé,

 • (II) : monomère hydrocarboné, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé ;

20 - (II') : $(R^2)(R^2) - C = CH_2$ (II') ; formule dans laquelle les radicaux R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical saturé ou éthyléniquement insaturé, aliphatique linéaire ou ramifié, ou cyclique, en $C_2 - C_{10}$, à la condition que les deux radicaux R^2 ne soient pas des atomes d'hydrogène ;

 • (III) : ester polyoxyalkyléné d'acide carboxylique éthyléniquement insaturé ;

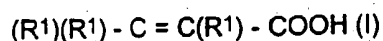
25 (ii) au moins un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé, et comprenant en outre au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en $C_4 - C_{30}$, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;

30 (iii) les polypeptides d'origine naturelle ou synthétique, comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en $C_4 - C_{30}$, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;

35 (iv) les polysaccharides fortement dépolymérisés comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en $C_4 - C_{30}$, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

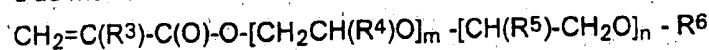
2. Granulés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que le polymère (i) est issu de la polymérisation :

 • d'au moins un monomère de formule (I) :



formule dans laquelle les radicaux R^1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en $C_1 - C_{10}$ comprenant éventuellement un groupement - COOH, un groupement - COOH ; et

5 d'au moins un monomère de formule (III) :



formule dans laquelle :

R^3 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

10 R^4 et R^5 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

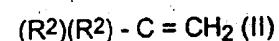
R^6 est un radical alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle contenant de 1 à 30, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone,

n est compris entre 2 et 100, de préférence entre 6 et 100 et m est compris entre 0 et 50, sous réserve que n soit supérieur ou égal à m et leur somme comprise entre

15 2 et 100, de préférence entre 6 et 100.

et éventuellement :

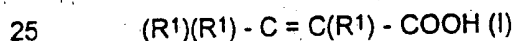
d'au moins un monomère de formule (II) :



20 formule dans laquelle les radicaux R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical aliphatique linéaire ou ramifié, ou cyclique, en $C_1 - C_{10}$.

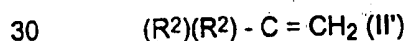
3. Granulés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le polymère (i) est issu de la polymérisation :

d'au moins un monomère de formule (I) :



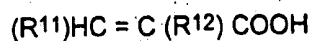
formule dans laquelle les radicaux R^1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en $C_1 - C_{10}$ comprenant éventuellement un groupement - COOH, un groupement - COOH ; et

d'au moins un monomère de formule (II') :



formule dans laquelle les radicaux R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical saturé ou éthyléniquement insaturé, aliphatique linéaire ou ramifié, ou cyclique, en $C_2 - C_{10}$, à la condition que les deux radicaux ne soient pas des atomes d'hydrogène.

35 4. Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que le monomère (I) du polymère (i) ou (ii) est un acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou un anhydride carboxylique, correspondant à la formule suivante :



formule dans laquelle :

- R¹¹ représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOH ou un groupement -
(CH₂)_n - COOH dans lequel n est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C₁-C₄ ; R¹²
5 représente un atome d'hydrogène, un groupement -(CH₂)_m - COOH dans lequel m est
compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C₁-C₄.
5. Granulés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que le monomère
(I) du polymère (i) ou (ii) est tel que le radical R¹¹ représente un atome d'hydrogène, un
groupement -COOH ou -(CH₂)-COOH, un radical méthyle, et le radical R¹² représente
10 un atome d'hydrogène, un groupement -CH₂ -COOH ou un radical méthyle.
6. Granulés selon l'une quelconque des revendications 4 à 5, caractérisés en ce que
le monomère (I) du polymère (i) ou (ii) est choisi parmi les acides ou anhydrides
acrylique, méthacrylique, citraconique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique.
7. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en
15 ce que le monomère (II) est choisi parmi l'éthylène, le propylène, le 1-butène,
l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène,
le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène, le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-
pentène.
8. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en
20 ce que le monomère (II') est choisi parmi le 1-butène, l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-
méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl
1-butène, le diisobutylène, le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène.
9. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en
ce que le monomère (III) est tel que R⁶ est un radical alkyle contenant de 8 à 30 atomes
25 de carbone, un radical phényle substitué par un à trois groupements 1-phényléthyle, un
radical alkylphényle dont le radical alkyle contient de 8 à 16 atomes de carbone.
10. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en
ce que le polymère (i) ou (ii) peut comprendre en outre un ou plusieurs motifs
correspondant à des monomères non-ioniques monoéthyléniquement insaturés (IV)
30 autres que les monomères (II) ou (II').
11. Granulés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que le monomère
(IV) est choisi parmi :
- les monomères vinylaromatiques comme le styrène, le vinyltoluène,

- les C₁-C₂₀ alkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle,
 - les esters de vinyle ou d'allyle d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acétates ou propionates de vinyle ou d'allyle,
 - 5 - les halogénures de vinyle ou de vinylidène comme le chlorure de vinyle ou de vinylidène,
 - les nitriles α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylonitrile,
 - les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates ou méthacrylates d'hydroxyéthyle ou d'hydroxypropyle,
 - 10 - les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide.
12. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le greffon est choisi parmi les radicaux aliphatiques, cycliques, aromatiques, alkylaromatiques, arylaliphatiques, comprenant 4 à 30 atomes de carbone et pouvant être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence l'oxygène.
- 15 13. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le polymère (i) est issu de la polymérisation de l'anhydride maléique et du diisobutylène.
14. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les polypeptides (iii) sont choisis parmi les homopolymères et copolymères
- 20 dérivés au moins de l'acide aspartique, glutamique.
15. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les polysaccharides (iv) sont choisis parmi les composés fortement dépolymérisés obtenus à partir de dextran, d'amidon, de maltodextrine, de gomme xanthane, et de galactomannanes, tels que le guar ou la caroube.
- 25 16. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le tensioactif non ionique est choisi parmi :
- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - 30 - les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
 - les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés.

17. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils peuvent comprendre en outre au moins un tensioactif supplémentaire ionique.
18. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la teneur en matière active est comprise entre 40 et 90 parties en poids dans le
5 granulé.
19. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la quantité de tensioactif non ionique et de composé hydrosoluble ou hydrodispersable, varie entre 10 et 60 parties en poids dans le granulé.
20. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensioactif non ionique et le composé hydrosoluble ou hydrodispersable est compris entre 50 / 50 et 90 / 10.
10
21. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensioactif non ionique et le ou les tensioactifs supplémentaires est compris entre 5 et 10.
- 15 22. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que l'on prépare une émulsion comprenant 10 à 99 % en poids de matières sèches, de préférence 30 à 80 % en poids.
23. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que l'on effectue un séchage en étuve, en couche mince.
- 20 ~~24.~~ Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisés en ce que l'on effectue un séchage par atomisation.
- 25 25. Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisés en ce que l'on effectue un séchage au moyen d'un tambour Duprat®.
26. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la matière active est choisie parmi les matières actives utilisables dans les domaines de l'alimentaire, de la détergence, de la cosmétique, des peintures, du papier, de l'agrochimie, du travail ou de la déformation des métaux.
25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/02667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J3/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97-15385 A (RHONE-POULENC CHIMIE ; GUERIN GILLES (FR); MORVAN MIKEL (FR); BIBET) 1 May 1997 (1997-05-01) claims 1-3 page 5, line 8 - line 33	1, 2, 4, 5, 16
A	WO 97 15617 A (GUERIN GILLES ; MORVAN MIKEL (FR); RHONE-POULENC CHIMIE (FR)) 1 May 1997 (1997-05-01) claims 1, 4, 5 page 7, line 17 - page 8, line 37	1
A	WO 97 15616 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 1 May 1997 (1997-05-01) claims 1, 4	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 March 2000

Date of mailing of the international search report

15/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Niaounakis, M

Internal Application No

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter: nat Application No

PCT/FR 99/02667

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9715385 A	01-05-1997	FR 2740357 A	30-04-1997
		AT 183666 T	15-09-1999
		AU 7307496 A	15-05-1997
		BR 9610934 A	30-03-1999
		CA 2232366 A	01-05-1997
		DE 69603985 D	30-09-1999
		EP 0874685 A	04-11-1998
		JP 11515051 T	21-12-1999
WO 9715617 A	01-05-1997	FR 2740461 A	30-04-1997
		AU 7306896 A	15-05-1997
		BR 9611249 A	04-05-1999
		CA 2232370 A	01-05-1997
		CN 1200747 A	02-12-1998
		CZ 9801235 A	16-09-1998
		EP 0857190 A	12-08-1998
		HU 9900332 A	28-05-1999
		JP 2989273 B	13-12-1999
		JP 11500178 T	06-01-1999
		NO 981833 A	24-06-1998
		PL 326361 A	14-09-1998
		SK 52298 A	09-09-1998
WO 9715616 A	01-05-1997	FR 2740462 A	30-04-1997
		AU 7306996 A	15-05-1997
		BR 9611251 A	30-03-1999
		CA 2232363 A	01-05-1997
		CN 1200746 A	02-12-1998
		CZ 9801234 A	16-09-1998
		EP 0857189 A	12-08-1998
		HU 9900311 A	28-05-1999
		JP 10512323 T	24-11-1998
		NO 981834 A	25-06-1998
		PL 326362 A	14-09-1998
		SK 52198 A	09-09-1998
		US 5922796 A	13-07-1999
US 5372804 A	13-12-1994	AT 187635 T	15-01-2000
		AU 667215 B	14-03-1996
		CA 2097265 A	04-12-1993
		DE 69327269 D	20-01-2000
		EP 0573229 A	08-12-1993
		JP 6040863 A	15-02-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 99/02667

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08J3/21

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97 15385 A (RHONE POULENC CHIMIE ; GUERIN GILLES (FR); MORVAN MIKEL (FR); BIBET) 1 mai 1997 (1997-05-01) revendications 1-3 page 5, ligne 8 - ligne 33	1,2,4,5, 16
A	WO 97 15617 A (GUERIN GILLES ; MORVAN MIKEL (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 1 mai 1997 (1997-05-01) revendications 1,4,5 page 7, ligne 17 - page 8, ligne 37	1
A	WO 97 15616 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1 mai 1997 (1997-05-01) revendications 1,4	1
	— / —	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 mars 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/03/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Niaounakis, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 99/02667

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 5 372 804 A (KHOSHDEL EZAT ET AL) 13 décembre 1994 (1994-12-13) revendications 1,7 colonne 8, ligne 15 - ligne 20</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 99/02667

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9715385 A	01-05-1997	FR 2740357 A	30-04-1997
		AT 183666 T	15-09-1999
		AU 7307496 A	15-05-1997
		BR 9610934 A	30-03-1999
		CA 2232366 A	01-05-1997
		DE 69603985 D	30-09-1999
		EP 0874685 A	04-11-1998
		JP 11515051 T	21-12-1999
WO 9715617 A	01-05-1997	FR 2740461 A	30-04-1997
		AU 7306896 A	15-05-1997
		BR 9611249 A	04-05-1999
		CA 2232370 A	01-05-1997
		CN 1200747 A	02-12-1998
		CZ 9801235 A	16-09-1998
		EP 0857190 A	12-08-1998
		HU 9900332 A	28-05-1999
		JP 2989273 B	13-12-1999
		JP 11500178 T	06-01-1999
		NO 981833 A	24-06-1998
		PL 326361 A	14-09-1998
		SK 52298 A	09-09-1998
WO 9715616 A	01-05-1997	FR 2740462 A	30-04-1997
		AU 7306996 A	15-05-1997
		BR 9611251 A	30-03-1999
		CA 2232363 A	01-05-1997
		CN 1200746 A	02-12-1998
		CZ 9801234 A	16-09-1998
		EP 0857189 A	12-08-1998
		HU 9900311 A	28-05-1999
		JP 10512323 T	24-11-1998
		NO 981834 A	25-06-1998
		PL 326362 A	14-09-1998
		SK 52198 A	09-09-1998
		US 5922796 A	13-07-1999
US 5372804 A	13-12-1994	AT 187635 T	15-01-2000
		AU 667215 B	14-03-1996
		CA 2097265 A	04-12-1993
		DE 69327269 D	20-01-2000
		EP 0573229 A	08-12-1993
		JP 6040863 A	15-02-1994